ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 4

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРА В ГРАНИЧНОМ СЛОЕ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ЕГО ТОЛЩИНЕ

Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, В. В. Шифрин

Методом диэлектрической релаксации исследованы полимерные композиции на поверхности органически модифицированного аэросила при различном содержании его в полимерных системах, т. е. различной толщине прослойки. Установлено, что свойства поверхностного слоя полимера немонотонно меняются с его толщиной. Влияние модификации поверхности не сказывается на характере изменения молекулярной подвижности в граничном слое.

Ранее проведенными исследованиями [1–5] установлено изменение свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз, по сравнению с поведением полимера в объеме. Они связаны с тем, что взаимодействие полимерных молекул с твердыми поверхностями приводит к ограничению их подвижности и к изменению условий проявления релаксации в поверхностных слоях. Взаимодействие цепей полимеров с поверхностью приводит в ходе формирования поверхностного слоя к более рыхлой упаковке полимерных молекул на поверхности. Поверхность мелкодисперсных твердых частиц приводит также к чисто геометрическому ограничению числа возможных конформаций полимерных молекул вблизи поверхности раздела в силу контактирования полимера с наполнителем [3–5]. В настоящее время хорошо известно, что для изменения характера взаимодействия полимера с наполнителем применяют различные методы химической модификации их поверхностей. Однако до сих пор в литературе отсутствуют данные, касающиеся влияния модификации на молекулярную подвижность полимеров в граничном слое.

Цель данного исследования – изучение диэлектрическим методом изменения молекулярной подвижности в поверхностных слоях модифицированного аэросила при различном содержании его в полимере. Сравнение таких результатов с данными для системы с немодифицированным аэросилом дает возможность оценить влияние химической модификации на молекулярную подвижность в граничном слое.

Исследовали диэлектрическую релаксацию в поверхностных слоях сополимера ММА со стиролом и АН в присутствии аэросила, модифицированного диметилдихлорсиланом (ДДХС) и немодифицированного. Содержание аэросила меняли в системах от 0 до 64 вес.%. Так как удельные поверхности модифицированного и немодифицированного аэросила одинаковы (использовали аэросил марки 175), то их равным процентным содержаниям соответствуют одинаковые толщины поверхностных слоев (0,5–5,0 *мкм*).

Исследуемый сополимер (56,5% ММА, 40% стирола и 3,5 % АН) освобождали от низкомолекулярных примесей переосаждением с последующей сушкой в вакууме; $M=35\cdot10^4$ определяли вискозиметрически. При модификации аэросила наряду с химическим связыванием ДДХС с поверхностью за счет гидроксильных групп модификат также чисто механически обволакивает мелкодисперсные частицы аэросила. Для удаления химически несвязанного ДДХС модифицированный аэросил подвергали вакуумной сушке при температуре, превышающей температуру кипения модификатора.

Для диэлектрических измерений использовали пленки толщиной 100–200 *мкм*, полученные прессованием порошка сополимера в смеси с аэросилом в пресс-формах [3]. Для удаления низкомолекулярных веществ, получаемых вследствие гидролиза привитого к поверхности модификатора при нагревании модифицированного аэросила в пресс-форме до температуры прессования сополимера (175°), ее обогрев проводили в вакууме. На пленки исследуемых образцов наносили электроды и охранное кольцо из серебра распылением серебра в вакууме. Измерения проводили в среде аргона. Измерение диэлектрических потерь и проницаемости проводили в интервале температур −85–160° в диапазоне частот от 50 *гц* до 300 *кгц* на приборе типа RT-9701 в комплекте с селективным приемником типа ТТ-1301. Частотный импульс на измерительный прибор подавали от RC-генератора типа ВМ-344. Термостатирование осуществляли автоматически с точностью до ±0,5°.

На рис. 1 представлены температурные зависимости обобщенной диэлектрической проницаемости ε'' для образцов сополимера, содержащих различные количества аэросила для частоты 100 *гц*. Как видно, наблюдаются для чистого сополимера две области релаксации [6], обусловленные подвижностью цепей макромолекул и их элементов (кривая *1*): дипольно-групповая релаксация при 18° и дипольно-сегментальная при 103°. Как

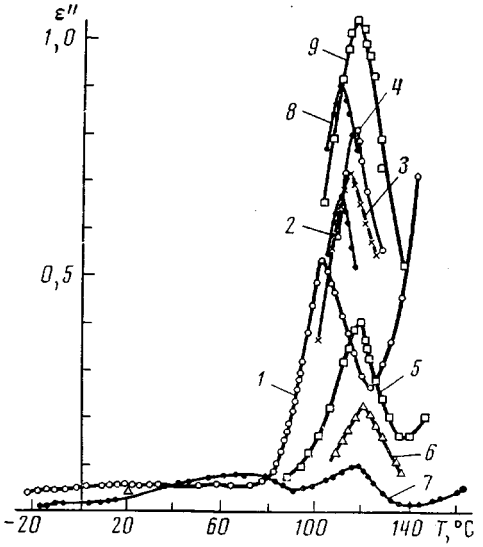

Рис. 1

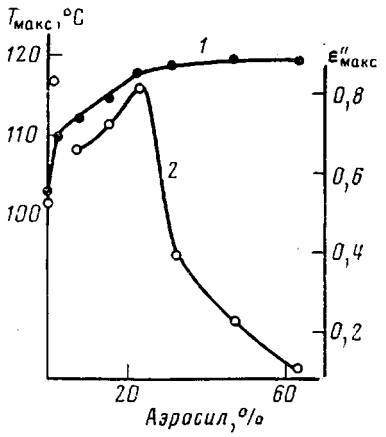

Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости обобщенной диэлектрической проницаемости для исходного сополимера (*1*) и образцов, содержащих различные количества модифицированного (*2*, *3*, *5–7*, *9*) и немодифицированного (*4*, *8*) аэросила: *2* – 3, *3* – 16, *4* – 8, *5* – 24, *6* – 32, *7* – 64, *8* – 3, *9* – 8% аэросила

Рис. 2. Концентрационные зависимости смещения $T_{макс}$ (*1*) и $\varepsilon''_{макс}$ (*2*)

было показано и в работах [2, 4, 5], на других объектах для исследуемого сополимера в поверхностных слоях также существует смещение дипольно-группового релаксационного процесса в сторону более низких температур и дипольно-сегментального — в сторону высоких температур (15–17°). При этом в образцах с одинаковым содержанием как модифицированного, так и немодифицированного аэросила имеются примерно равные температурные смещения (кривые *2, 8* и *4, 9*).

Особый интерес представляет тот факт, что при большом процентном содержании модифицированного аэросила дополнительно проявляется второй, слабо выраженный температурный релаксационный процесс в области 65–80° (кривые *5–7*). Появление этого процесса релаксации свидетельствует о том, что при больших содержаниях модифицированного аэросила в поверхностном слое полимера создаются условия для проявления подвижности двух типов кинетических единиц. Уменьшение обобщенной

диэлектрической проницаемости дипольно-сегментального релаксационного процесса с его практически постоянным температурным смещением при больших содержаниях аэросила (рис. 2) свидетельствует о том, что по мере роста содержания происходит уменьшение влияния объема полимера на суммарное диэлектрическое поглощение наполненных систем по сравнению с поверхностным слоем. Из рис. 2 можно сделать заключение о том, что после 20%-ного наполнения полимер полностью переходит в поверхностный слой, так как дальнейшего смещения $T_{макс}$ не наблюдается. С другой стороны, прохождение через максимум и последующее уменьшение ε'' при постоянном смещении температуры максимума tg δ свидетельствует о существенном влиянии структуры самого граничного слоя на диэлектрическое поведение, сказывающееся в зависимости ε'' от толщины граничного слоя. Такой эффект обнаружен в данной работе впервые.

Изменение свойств полимеров на границе раздела по сравнению со свойствами в объеме можно охарактеризовать также исходя из характера изменения ширины спектра времен релаксации, который описывается па-

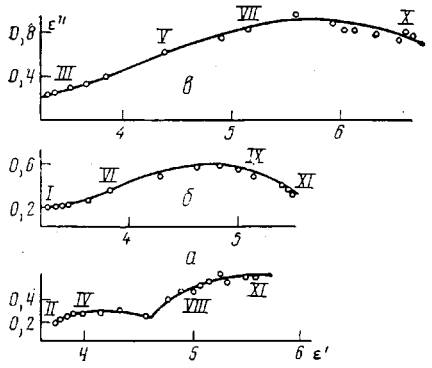

Рис. 3

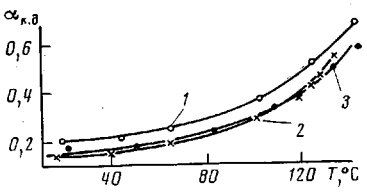

Рис. 4

Рис. 3. Круговые диаграммы Коле – Коле для образцов сополимера, содержащих 64 (*а*), 24 (*б*), 3% (*в*) модифицированного аэросила при 127 (*а*); 126,5 (*б*); 127,5° (*в*) *I* — $3 \cdot 10^5$, *II* — $1{,}7 \cdot 10^5$, *III* — 10^5, *IV* — $7 \cdot 10^4$, *V* — $2{,}7 \cdot 10^4$, *VI* — 10^4, *VII* — $2{,}5 \cdot 10^3$, *VIII* — 10^3, *IX* — 250, *X* — 80 и *XI* — 65 *гц*

Рис. 4. Температурная зависимость параметра распределения времен релаксации для исходного сополимера (*1*) и образцов сополимера, содержащего 24% немодифицированного (*2*) и 24% модифицированного аэросила (*3*)

раметром распределения времени релаксации $\alpha_{кд}$, определенного по методу круговых диаграмм Коле — Коле [7]. На рис. 3 представлены некоторые из круговых диаграмм, которые построены по данным частотных зависимостей. Как видно из рисунка, наблюдается искаженность окружностей — асимметричность зависимостей $\varepsilon''=\varphi(\varepsilon')$ (рис. 3, *б*), что связано с протеканием при данной температуре, по крайней мере, двух релаксационных процессов, связанных с подвижностью различных типов кинетических единиц. Особенно существенным, с нашей точки зрения, является четкое разделение их (рис. 3, *а*) для системы, проявляющей два максимума tg δ на температурной зависимости (рис. 1). Это разделение указывает на сложный характер изменения релаксационных процессов в граничном слое. Исходя из круговых диаграмм, был рассчитан также параметр распределения времен релаксации [8] $\alpha_{кд}$, температурная зависимость которого для чистого и образцов, содержащих аэросил, представлена на рис. 4. Из температурной зависимости $\alpha_{кд}$ видно, что в поверхностных слоях сополимера параметр распределения времен релаксации уменьшается, т. е. происходит расширение спектра времен релаксации, практически одинаковое для обоих используемых поверхностей.

Ранее [1] нами делались предположения о преимущественном влиянии конформационных ограничений на границе раздела на молекулярную подвижность полимера в граничном слое независимо от природы его поверхности. Но в данной работе мы впервые показали на примере одного и того же наполнителя, отличающегося только характером химической модификации поверхности, что действительные эффекты изменения подвижности относительно нечувствительны к химической природе поверхности. Действительно, наблюдаемое смещение максимумов дипольно-сегментальных потерь в сторону высоких температур свидетельствует о заторможенности движения сегментов цепей на границе раздела как с модифицированной, так и немодифицированной поверхностью, т. е. о преобладающем влиянии конформационных ограничений в поверхностном слое [9]. С нашей точки зрения, это имеет существенное значение для понимания механизма усиливающего действия наполнителей в полимерных системах и роли поверхностной обработки наполнителей.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить две новые особенности в диэлектрическом поведении полимеров, находящихся на поверхности немодифицированного и химически модифицированного наполнителей. Эти особенности заключаются в независимости молекулярной подвижности от химической обработки поверхности и в одинаковом смещении положения максимума диэлектрических потерь при немонотонном изменении обобщенной диэлектрической проницаемости, связанном с немонотонным изменением структуры граничного слоя при его разной толщине.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. С. Липатов,* Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 78.
2. *Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк,* Высокомолек. соед., *7*, 1430, 1965.
3. *Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк,* Высокомолек. соед., *А10*, 1592, 1968.
4. *Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк,* Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970, стр. 7.
5. *Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов,* Высокомолек. соед., *А12*, 738, 1970.
6. *Т. И. Борисова, Г. И. Михайлов,* Высокомолек. соед., *1*, 563, 1959.
7. *K. S. Kole, K. H. Kole,* J. Chem. Phys., *2*, 341, 1941.
8. *K. H. Kole, D. W. Dandson,* J. Chem. Phys., *20*, 1383, 1952.
9. *Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк,* J. Appl. Polymer Sci., *16*, 370, 1972.
10. *Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий,* Докл. АН СССР, *212*, 925, 1973.
11. *Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, А. А. Чуйко, М. А. Янчинская,* Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», вып. 17, 1975, стр. 75.